

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3501697 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:
C 08 L 9/02
C 08 L 23/16
C 08 J 3/24

②1 Aktenzeichen: P 35 01 697.3
②2 Anmeldetag: 19. 1. 85
④3 Offenlegungstag: 24. 7. 86

Verfasser: Dr. Dieter Brück
Dr. Rudolf Oppenheimer-Stix
Dr. Christiane Szentiványi

DE 3501697 A1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Brück, Dieter, Dipl.-Phys. Dr., 5000 Köln, DE; Casper,
Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen, DE;
Oppenheimer-Stix, Christiane, Dipl.-Chem. Dr., 4150
Krefeld, DE; Szentiványi, Zsolt, Dipl.-Chem. Dr., 5090
Leverkusen, DE

⑤4 **Kautschukmischungen und ihre Covulkanisate**

Covulkanisate von Kautschukmischungen aus (1) 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymermenge, eines Butadien-Acrylnitril-Copolymerisates mit einem Acrylnitrilgehalt von 13 bis 24 Gew.-% und einem Mooney-Wert von 25 bis 100, (2) 75 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymermenge, eines Butadien-Acrylnitril-Copolymerisates mit einem Acrylnitrilgehalt von 32 bis 48 Gew.-% und einem Mooney-Wert von 25 bis 100 und (3) 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymermenge, eines Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisates mit einem Propylengehalt von 10 bis 50, einem Diengehalt von 5 bis 16 Gew.-% und einem Mooney-Wert von 50 bis 140, wobei das Dien Ethylidennorbornen oder Hexadien-1,4 ist, zeigen gute Kälteeigenschaften, Ölbeständigkeit, Ozonbeständigkeit, Abriebbeständigkeit und Beständigkeit bei dynamischen Belastungen.

DE 3501697 A1

Patentansprüche

1. Kautschukmischungen aus (1) 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymermenge, eines Butadien-Acrylnitril-Copolymerisates mit einem Acrylnitrilgehalt von 13 bis 24 Gew.-% und einem Mooney-Wert von 25 bis 100, (2) 75 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymermenge, eines Butadien-Acrylnitril-Copolymerisates mit einem Acrylnitrilgehalt von 32 bis 48 Gew.-% und einem Mooney-Wert von 25 bis 100 und (3) 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymermenge, eines Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisates mit einem Propylengehalt von 10 bis 50, einem Diengehalt von 5 bis 16 Gew.-% und einem Mooney-Wert von 50 bis 140, wobei das Dien Ethylidennorbornen oder Hexadien-1,4 ist.
2. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, wobei (1) einen Acrylnitrilgehalt 15 bis 20 Gew.-% und (2) einen Acrylnitrilgehalt von 37 bis 45 Gew.-% und einen Mooney-Wert von 50 bis 90 aufweisen.
3. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, aus 10 bis 30 Gew.-% (1), 60 bis 40 Gew.-% (2) und 30 bis 50 Gew.-% (3).
4. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, wobei (3) einen Ethylengehalt größer 65 Gew.-% hat.
5. Covulkanisate aus den Kautschukmischungen nach Ansprüchen 1 bis 4.

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Jo/by-c

17. 01. 85

Kautschukmischungen und ihre Covulkanisate

Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen aus Nitrilkautschuk (NBR) und Ethylen-Propylen-Terpolymerkautschuk (EPDM) und die daraus durch Vulkanisation hergestellten Covulkanisate.

- 5 EPDM/NBR-Mischungen sind beispielsweise aus Rubber Chem. Techn. 44, 1065-1079 (1971), US-PS 3 646 168, DE-OS 2 532 115 und FR-PS 1 555 597 bekannt. Diese Mischungen sind vielseitig anwendbar und zeigen attraktive Eigenschaftskombinationen der Ozonbe-
- 10 ständigkeit, Ölbeständigkeit und guter Hoch- und Tieftemperatureigenschaften.

- Nachteilig ist die mangelnde Festigkeit von Formkörpern aus derartigen, vulkanisierten Mischungen, die nicht nur niedriger als die Festigkeit des NBR,
- 15 sondern auch niedriger als die Festigkeit des in dieser Hinsicht schlechteren EPDM ist. Dieser Nachteil kann nach Stand der Technik nur durch drastische Erhöhung des Dien-Anteils im EPDM oder durch spezielle Vulkanisationsbeschleuniger etwas
- 20 gelindert werden.

10-1-10

3
- 2 -

3501697

In konventionellen Systemen war dieser Fehler auch 1977 noch nicht behoben (Gummi, Asbest, Kautschuk 30, 8/1977, Seiten 498 bis 504).

5 Aufgabe der Erfindung war es, EPDM/NBR-Mischungen bereitzustellen, die neben den geforderten Eigenschaften der Ozonbeständigkeit, Ölbeständigkeit und guter Hoch- und Tieftemperatureigenschaften gute Festigkeit und dynamische Lebensdauer zeigen.

10 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man einen EPDM-Typ mit Ethylidennorbornen oder Hexadien-1,4 als Dien in bestimmten Mengen mit wenigstens zwei NBR-Typen unterschiedlichen Nitrilgehaltes abmischt.

15 Gegenstand der Erfindung sind daher Kautschukmischungen aus (1) 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymermenge, eines Butadien-Acrylnitril-Polymerisates mit einem Acrylnitrilgehalt von 13 bis 24, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% und einem Mooney-Wert von 25 bis 100, (2) 75 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymermenge, eines Butadien-Acrylnitril-Polymerisates mit einem Acrylnitrilgehalt von 32 bis 48, vorzugsweise 37 bis 45 Gew.-% und einem Mooney-Wert von 25 bis 100, vorzugsweise 50 bis 90 und (3) 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymermenge, eines Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisates mit einem Propylengehalt von 10 bis 50, einem Diengehalt von 5 bis 16 Gew.-% und einem Mooney-Wert von 50 bis 140, wobei das Dien Ethylidennorbornen oder Hexadien-1,4 ist.

Vorzugsweise enthält die Mischung 10 bis 30 Gew.-% (1),
60 bis 40 Gew.-% (2) und 30 bis 50 Gew.-% (3), wobei
insbesondere EPDM-Copolymerisate mit Mooney-Werten
> 80 und Diengehalten > 8 Gew.-% oder EPDM-Copoly-
5 merisate mit Ethylengehalten > 65 Gew.-% eingesetzt
werden.

Die Mischungen können übliche Mischungsbestandteile ent-
halten, die dem Fachmann bekannt sind. Es handelt sich
beispielsweise um Füllstoffe, Weichmacher, Alterungs-
10 schutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Säure-
akzeptoren und Vulkanisationschemikalien, wobei für die
Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischung
vorzugsweise Schwefel oder Schwefelspender verwendet
werden.

15 An Schwefel werden dabei 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis
1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymer, an Schwefelspender 0,2
bis 8, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Polymer ein-
gesetzt.

Geeignete Schwefelspender sind beispielsweise Tetra-
20 alkylthiuramdisulfide, Cycloalkylalkylthiuramdisulfide,
Arylalkylthiuramdisulfide, Tetraalkylthiuramtetrasul-
fide oder Morpholinyldithiobenzothiazol.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Covulkanisate
aus den vorgenannten Mischungen, die vorzugsweise durch
25 Schwefelvulkanisation erhalten werden.

10-01-05

5
- 4 -

3501697

Die Covulkanisate besitzen gute Kälteeigenschaften, Öl-
beständigkeit, Ozonbeständigkeit, Abriebbeständigkeit
und Beständigkeit gegen dynamische Beanspruchung. Sie
eignen sich z. B. als Schlauchdecken, Transportband-
5 decken oder Treibriemen.

Beispiel 1

Dieses Beispiel soll zeigen, daß ein NBR-EPDM-Verschnitt günstigere Festigkeiten und dynamische Lebensdauer (De Mattia) aufweist, wenn die NBR-Komponente aus zwei Nitrilkautschuken mit unterschiedlichem Nitrilgehalt hergestellt worden ist (Angabe in Gew.-Teilen).

	1	2
NBR I	17	-
NBR II	-	60
NBR III	43	-
EPDM I	40	40
Ruß N 330	20	20
Ruß N 762	60	60
ZnO	5	5
Ether-Thioether 1)	10	10
Alkylsulfonsäure- 2) alkylphenylester	10	10
Styrolisiertes Diphenylamin	2	2
Zinksalz des 4- bzw. 5-Methyl- mercaptobenzthiazols	3	3
Stearinsäure	1	1
Ca-Stearat	1	1
Schwefel	1,8	1,8
Benzthiazyl-2-cyclohexyl- sulfenamid	1,2	1,2

1) verwendet wurde Vulkanol 85 der Bayer AG

2) verwendet wurde Vulkanol SF der Bayer AG

- NBR I hat einen Acrylnitrilgehalt von 18 Gew.-%; eine Mooneyviskosität ML 1+4/100°C von 45 ME
- NBR II hat einen Acrylnitrilgehalt von 34 Gew.-%; eine Mooneyviskosität ML 1+4/100°C von 65 ME
- 5 NBR III hat einen Acrylnitrilgehalt von 39 Gew.-%; eine Mooneyviskosität ML 1+4/100°C von 45 ME

- EPDM I hat einen Gehalt an 5-Ethyliden-2-norbornen von 6 Gew.-% und an Ethylen von 48 Gew.-%. EPDM I ist ein statisches Copolymer mit schneller Vulkanisations-
 10 charakteristik und einer Mooney-Viskosität ML 1+4/100°C von 45 ME.

	1	2
Dichte $\bar{\rho}/\text{cm}^3$	1,198	1,202
Mischungs ML 1+4/100°C \bar{M}_E	55	58
Vulkameter 160°C		
t_{10}	2,5	2,3
t_{90}	14,0	17,9
Norm Stab II (DIN) Vulkanisation 160°C 25 min.		
Zugfestigkeit \bar{M}_{Pa}	9,7	8,8
Bruchdehnung $\bar{\epsilon}$	190	160
Spannung 100 % \bar{M}_{Pa}	5,9	6,6
Härte 23°C $\bar{S}_{Shore A}$	72	75
Elastizität 23°C $\bar{\epsilon}$	28	27
Brittle-Point \bar{C}	-36	-22
Dauerknickversuch, Reißbildung		
Stufe 3 bei 23°C \bar{K}_Z	2,0	0,8
(De Mattia)		

Angewandete DIN Normen 53 504, 53 512, 53 505, 53 522

Beispiel 2

Dieses Beispiel soll zeigen, daß ein NBR-EPDM Verschnitt mit einer NBR-Komponente, die zwei NBR-Typen enthält, mit hochviskosen, extrem schnell vulkanisierenden EPDM-Typen noch verbesserbar ist, wobei ein hoher Ethylengehalt (Sequenztyp) vorteilhaft erscheint (Angaben in Gew.-Teilen).

	1	2	3	4	5	6
NBR I	17	17	17	17	17	17
NBR III	43	-	-	-	-	-
NBR IV	-	43	43	43	43	43
EPDM I	40	40	-	-	-	-
EPDM II	-	-	40	-	-	-
EPDM III	-	-	-	40	-	-
EPDM IV	-	-	-	-	40	-
EPDM V	-	-	-	-	-	40
Ruß N 330	20	20	20	20	20	20
Ruß N 762	60	60	60	60	60	60
ZnO	5	5	5	5	5	5
Ether-Thioether	10	10	10	10	10	10
Alkylsulfonsäure-alkylphenylester	10	10	10	10	10	10
Styrolisiertes Diphenylamin	2	2	2	2	2	2
Zinksalz des 4- bzw. 5-Methylmercaptobenzthiazols	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure	1	1	1	1	1	1
Ca-Stearat	1	1	1	1	1	1
Schwefel	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Benzthiazyl-2-cyclohexylsulfenamid	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

EPDM II hat einen Gehalt an 5-Ethyliden-2-norbornen von 6 Gew.-%, an Ethylen von 48 Gew.-% und eine Mooney-viskosität ML 1+4/100°C von 70 ME.

5 EPDM III entspricht EPDM II, allerdings beträgt der Mooney-Wert 110 ME.

EPDM IV enthält 6 Gew.-% 5-Ethyliden-2-norbornen und 67 Gew.-% Ethylen und hat einen Mooney-Wert von 85 ME.

EPDM V enthält 11 Gew.-% 5-Ethyliden-2-norbornen und 45 Gew.-% Ethylen und hat einen Mooney-Wert von 90 ME.

10 NBR IV hat einen Acrylnitrilgehalt von 39 Gew.-% und eine Mooney-Viskosität ML 1+4/100°C von 65 ME.

	1	2	3	4	5	6
Dichte $[\bar{g}/\text{cm}^3]$	1,204	1,202	1,203	1,200	1,208	1,204
Mischung ML 1+4/100°C	54	60	69	82	76	75
Vulkameter 160°C						
t_{10}	3,0	2,9	2,9	2,8	2,7	2,8
t_{90}	16,6	15,3	15,5	14,9	14,8	18,5
Vulkanisation 160°C	25 min					
Zugfestigkeit $[\bar{\text{MPa}}]$	9,0	10,4	10,5	12,0	17,3	14,3
Bruchdehnung $[\%]$	170	170	175	190	280	230
Spannung 100 % $[\bar{\text{MPa}}]$	6,0	6,5	6,4	6,5	7,0	6,6
Härte 23°C $[\text{Shore A}]$	72	72	72	74	78	73
Elastizität 23°C $[\%]$	25	25	26	26	28	26
Dauerknickversuch- Rißbildung Stufe 3 23°C (De Mattia)						
$[\bar{\text{KZ}}]$	2,0	1,8	1,9	3,0	47,0	10,0

Beispiel 3

Dieses Beispiel belegt die aus technischer Sicht interessanten Zusammensetzungen. Die Versuche sind mit Hilfe einer Regressionsrechnung ausgewertet worden. Die Anforderungen an einen NBR-EPDM Verschnitt kann man am besten
5 anhand folgender Kriterien charakterisieren:

- Gute Ozonbeständigkeit: Wird weitgehend durch den EPDM-Gehalt bestimmt (Abb. 1). Gewisse Verbesserungen sind durch Ozonschutzmittel und durch die Auswahl des EPDM-Typs noch erzielbar.
- 10 - Gute mechanische Eigenschaften, dynamische Tüchtigkeit (z.B. Lebensdauer) und gute Kälteeigenschaften (z.B. Brittness Point): Diese Eigenschaften lassen sich nur durch die erfindungsgemäße optimale Auswahl und Zusammensetzung der Komponenten erreichen (Abb. 2).
- 15 - Ausreichende Quellbeständigkeit: Hier spielen die Phasenstruktur und die durchschnittliche Polarität (Abb. 3) eine Rolle (Angabe in Gew.-Teilen).

NBR I	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	31	10	17	3	17	24	10	17	24
NBR IV	34	60	38	62	48	46	50	58	36
EPDM IV	35	30	45	35	35	30	40	25	40

Die verwendete Rezeptur ist identisch mit der Rezeptur in Beispiel 2

Dichte $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ 1,20 1,21 1,19 1,21 1,21 1,20 1,20 1,20 1,21 1,20

Mischung ML 1+4/100°C $\frac{\text{ME}}{\text{g}}$ 65 67 74 68 66 66 70 63 69

Vulkameter 160°C

t_{10}

t_{90}

Vulkanisation 160°C 25 min.

Zugfestigkeit $\frac{\text{MPa}}{\text{g}}$ 2,3 2,2 2,2 2,2 2,2 2,2 2,2 2,3 2,6

Bruchdehnung $\frac{\text{g}}{\text{g}}$ 11,3 13,5 13,1 14,2 13,5 12,6 14,3 14,2 13,0

Spannung 100 $\frac{\text{g}}{\text{MPa}}$ 18,0 17,5 16,5 17,2 17,5 17,7 18,1 17,5 16,4

Härte 23°C/Shore A 323 262 290 281 310 307 309 315 283

Elastizität 23°C $\frac{\text{g}}{\text{g}}$ 5,1 6,2 5,9 6,2 5,7 5,8 6,0 5,2 6,1

Britt. Point $\frac{\text{g}}{\text{g}}$ 74 74 76 75 73 74 74 72 74

Ozonbeständigkeit Rißbeginn 1000 pphm, Rel. Feuchte 45 %, 23 °C 34 30 33 29 31 32 31 29 33

30 % Dehnung $\frac{\text{h}}{\text{h}}$ -38 -36 -36 -28 -34 -40 -34 -34 -42

24 6 96 8 8 <4 12 <1 24

3501697

1 2 3 4 5 6 7 8 9

Kraftstoffquellung Kraftstoff 3, 48 h, 50°C

$\Delta_G \overline{L\%}$
 $\Delta_V \overline{L\%}$

66 47 66 49 57 54 57 46 67
 105 75 104 78 90 85 90 73 111

Dauerknickversuch, Rißbildung Stufe 3 bei 23°C

(De Mattia)

N \overline{KZ}

41 29 4 14 11 46 13 42 17

-13-
- Leerseite -

-15-

Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

35 01 697
C 08 L 9/02
19. Januar 1985
24. Juli 1986

FIG. 1

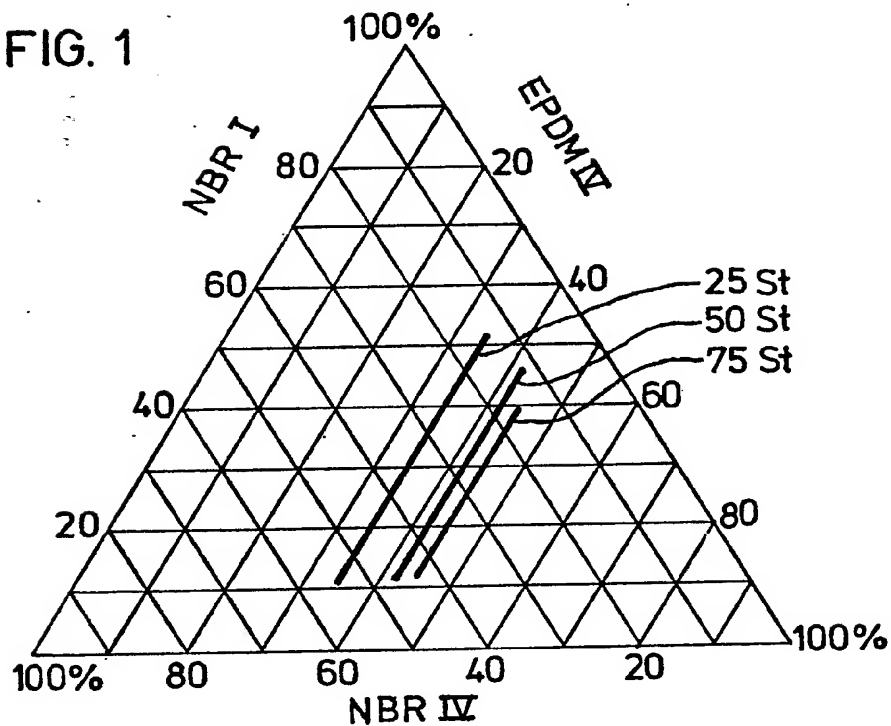


FIG. 2

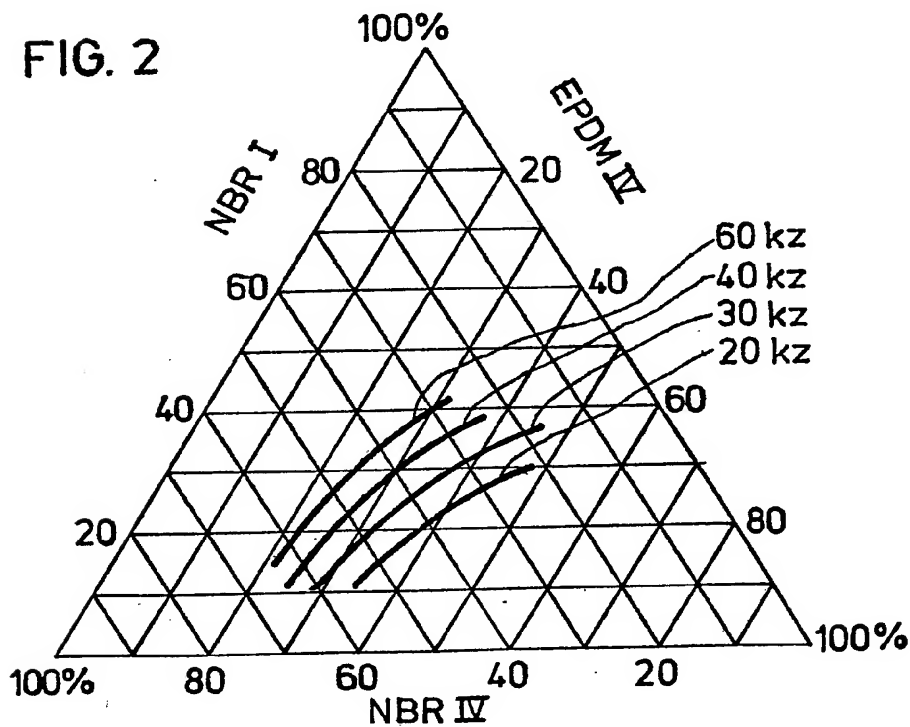


FIG. 3

100%

80 20

60 40

40 60

20 80

100% 80 60 40 20 100%

NBR I

EPDM IV

NBR IV

75% 90% 100%